

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-234707
(43) Date of publication of application : 23.08.1994

(S1)Int.GI. C07C 69/98
C07C 68/86
C07C 68/88 // C07B 61/00

(21)Application number : 06-017750 (71)Applicant : BAYER AG
(22)Date of filing : 19.01.1994 (72)Inventor : SCHOEN NORBERT
RECHNER JOHANN
WAGNER PAUL
BUYSCHE HANS-JOSEF
GASCHE HANS-ERICH DR
LEIBERICH RICARDA DR

(30)Priority
Priority number : 93 4301889 Priority date : 25.01.1993 Priority country : DE

(64) CONTINUOUS PRODUCTION OF AROMATIC CARBONATES

(5.7) Abstract

PURPOSE: To continuously produce organic carbonates containing aromatic ester group by reacting carbonates containing aliphatic ester groups with a phenolic compound in at least two stirring vessel connected one behind the other.

CONSTITUTION: Organic carbonates containing at least one aromatic ester group are continuously obtained from carbonates containing at least one aliphatic ester group and a phenolic compound in the presence of a well-known transesterification catalyst by carrying out the reaction in at least two stirring vessel connected one behind the other in such a way that, in each case, the phenolic compound is metered in liquid form into a first stirring vessel and the carbonate containing at least one aliphatic ester group is fed in liquid form into one or more of the stirring vessels. The carbonate containing at least one aromatic ester group is removed in liquid form from a last stirring vessel. Volatile reaction products, e.g. an alcohol which is cleaved out at the time of the reaction or a dialkyl carbonate, are discharged in gaseous form from one or more stirring vessels.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.11.2009

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3528006

[Date of registration] 05.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of sixth.]

(00) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-234707

(43) 公開日 平成6年(1994)8月23日

(31)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 80/00	Z 8279-4H			
88/06	Z 8279-4H			
88/06	8279-4H			
¶ C 07 B 81/00	300			

審査請求 未請求 発明の数1 FD (全12頁)

(21)出願番号	特願平6-17750
(22)出願日	平成6年(1994)1月19日
(31)優先権主張番号	EP 4 301 699, 8
(32)優先日	1993年1月25日
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)

(71)出願人	330023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLSCHAFT ドイツ連邦共和国デー61368 レーフエル ク-ゼン (番地なし)
(72)発明者	ノルベルト・シェン ドイツ47800クレーフェルト・ビルヘルム スホーフアレー
(72)発明者	ヨハン・レビナー ドイツ47800クレーフェルト・ボーデルシ ュビングシュトラーゼ12
(74)代理人	弁理士 小沼島 幸吉

最終頁に續く

(50) 【発明の名称】 芳香族カーボネート類の連続的製造方法

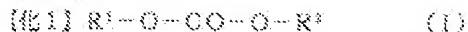
(57) 【要約】

【目的】 脂肪族エステル基を有するカーボネート類とフェノール性化合物とを、2個以上の直列に連結された複数のん縁を用いて反応させ、連續的に芳香族エステル基を有する有機カーボネートを製造する方法を提供する。

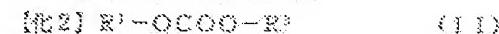
【構成】 周知のエステル交換反応触媒の存在下、少なくとも1個の脂肪族エステル基を有するカーボネート類とフェノール性化合物とを、該フェノール性化合物は第一段のん縁に液状で供給し、該脂肪族エステル基を持つカーボネートは1個以上の複数のん縁に液状で供給するよう直列に連結された2個以上の複数のん縁中で、反応させることにより少なくとも1個の芳香族エステル基を持つ有機カーボネート類を連続的に製造する方法であり、少なくとも1個の芳香族エステル基を持つカーボネートは液状で最終反応縁から排出され、揮発性の反応生成物、例えば反応時に分解生成するアルコール、またはジアルキルカーボネートは1個以上の複数のん縁からガス状で排出される。

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 式



(式中、R¹はフェニル基またはナフチル基および、直鎖状もしくは分枝状のC_n-C_m-アルキル基、直鎖状もしくは分枝状のC_n-C_m-アルコキシ基、シアノ基及び／またはハロゲンのモノーからトリーグリセラ体であるフェニル基またはナフチル基であり、またR²は、R¹とは独立して、R¹の定義と同じ意味をもち、または直鎖状もしくは分枝状のC_n-C_m-アルキル基である)で示される芳香族カーボネットを、それぞれ、0、1-1.0モル、好ましくは0、2-5モル、特に好ましくは0、5-3モルの少なくとも一種の式



(式中、R¹は直鎖状もしくは分枝状のC_n-C_m-アルキル基であり、またR²は前に定義した意味を有する)で示される脂肪族エステル基を含有する有機カーボネットと、式



(式中、R¹は前に定義した意味を有し、またXは水素、または直鎖もしくは分枝のアルキル基を含有する-CO-O-C_n-C_m-アルキルを表している)で示される1モルのフェノール性化合物と、エステル交換反応触媒の存在下、80-350°C及び10ミリバールから20バールの圧力で触媒反応によって製造する方法において、

式(1'')で示されるフェノール性化合物を第一撹はん槽に液状で供給し、式(1')で示される有機カーボネットを一撹以上の撹はん槽に供給し、そして式(1)で示される反応生成物を、必要に応じて滞留一時間槽域を横断的に通過させた後、最終撹はん槽から排出するようにし、そして式(1'')



(式中、R¹およびXは前に定義された意味を持っている)で示される生成物を一撹以上の撹はん槽の頭部、好ましくは第一撹はん槽の頭部、から排出できるようにした、直列に連結した少なくとも2個の撹はん槽で反応を行うことを特徴とする、式(1)で示される芳香族カーボネットの製造方法。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

【産業上の利用分野】本発明は直列に少なくとも2個連結した撹はん槽中で行うエステル交換触媒反応で、一方では、少なくとも一側の脂肪族エステル基を持つカーボネット類とフェノール類から、他方では、アルキルカーボネット類から芳香族カーボネット類を連続的に製造する方法に関する。

〔0002〕

【技術的背景】脂肪族族類エステル類とフェノール類を出発原料としてエステル交換反応で芳香族及び脂肪族…

芳香族族類エステル類(カーボネット類)を製造することは原理的に既知である。この反応は平衡反応であり、平衡点はほぼ完全に脂肪族置換のカーボネット側にすれている。従って芳香族カーボネット類とアルコール側から脂肪族カーボネットを製造することは比較的容易なことである。しかしながら、これとは逆に芳香族カーボネット側に向かって反応を行わせるには、非常に活性な触媒化合物だけでなく適切な操作法をも採用して、この非常に不都合な平衡状態を効率的に置き換える必要がある。

〔0003〕この脂肪族族類エステル類をフェノール類でエステル交換する反応に対して多種多様の有効な触媒、例えば水酸化アルカリ金属類や、金属ハロゲン化物(ドイツ特許出願公開第2、528、412号および第2、552、907号明細書記載)、有機スズ化合物類(ヨーロッパ特許第0000879号明細書、ヨーロッパ特許第0000880号明細書、ドイツ特許出願公開第3、446、552号、ヨーロッパ特許第0338760号明細書)、鉛化合物(特公昭57-176922公報)およびルイス酸/プロトン酸触媒(ドイツ特許出願第3、446、553号明細書)を含んでなる一連のルイス酸触媒が推奨されている。

〔0004〕既知の方法では、このエステル交換反応は大気圧もしくはそれ以下の圧力下でパッチ的に、必要なならば一つの分離カラムを付随させて、一度亦槽で行われる、これらの方法では、最も活性な触媒を用いてでも最もフェノールを約50%の率の反応率率で反応させるに長時間の反応が必要とされる。このような観で、ドイツ特許出願公開第3、446、552号明細書に記載されているような多種の有機錫化合物を用いて回分的にフェノールとジメチルカーボネットのエステル交換反応を180°Cの温度で行っても、約2-4時間にも及ぶ反応の後に得られるジフェニルカーボネットの収率は20%を越える程度のものであり;ヨーロッパ特許第0000879号明細書に記載されているような有機錫触媒を用い、回分操作でフェノールとジメチルカーボネットのエステル交換反応を行った時の、30時間後のフェノールの反応率は理論値の34%にすぎない。

〔0005〕このことは、熱力学的に不都合な諸条件のため、これら回分操作法で述べられているエステル交換反応は、たとえ非常に活性な触媒類を用いたとしても非常に見劣りのする空間-時間収率や高溫での長い滞留時間を必要としていることから、工業的な方法を目的とした場合には非常に不利な反応法であることを意味している。

〔0006〕また非常に選択性のエステル交換反応触媒を用いたとしても、高溫下でまた長時間におよぶ滞留時間により、例えばエーテル類の生成や分解にともなう炭酸ガスの発生などの副反応がかなりの程度起きるため、このような方法は終に不利である。

【0007】そこで、エステル交換反応中に生成するアルコールをモレキュラーシーブ上に吸着させ、該平衡反応ができるだけ速やかに目的生成物の方向にずらす一つの試みがなされている。(ドイツ特許出願公開第2,308,921号)

この操作法に關する記載ではアルコールの吸着のために、放出されるアルコール類よりもはるかに過剰の大盛のモレキュラーシーブが必要とされることがあきらかにされている。さらに、その使用されたモレキュラーシーブを使用後短期間で再生しなければならず、またアルキルアリールカーボネート中間体への変換速度も相対的に低い。従ってこの方法もまた工業上からも、経済上からも有利に適用できる方法とは思われない。

【0008】エステル交換反応を一段もしくは多段の蒸留塔中で行って芳香族カーボネート類を連続的に製造する方法がヨーロッパ特許出願公開第461274号で特許請求されている。この場合、フェノール類をまずジアルキルカーボネート類と反応させ、実質的にはアルキルアリールカーボネート類を含んでいる芳香族カーボネート混合物を生成させている。さらにこれらを第二番目の下流側の塔で反応を進め、所望の最終生成物であるジアリールカーボネートを生成させている。

【0009】該出願人はこの方法での効率及び選択性の良さを強調しているが、このことは実施例で詳述されている高温、高压で最も効率のエステル交換触媒を用いるという嚴密の条件下でフェノール類とジアリールカーボネート類の反応を行った際達成された比較的低い空間一時間収率結果により否定される。実施例より明らかにされる詳細な操作方法では、アルキルアリールカーボネート類がさらにジアリールカーボネート類になる反応が不均化反応として進む。

【0010】従って最初のエステル交換反応段階と比較して迅速に進むこの反応で実質上より良い空間一時間収率が達成できることは特に驚くべきことではない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】エステル交換反応の改良目的は特にフェノールによるエステル交換段階をさらに加速させることにあり、しかも反応全体の選択性を減少させずに行うことがある。

【0012】

【課題を解決するための手段】ヨーロッパ特許出願公開第461274号明細書中では塔を用いる方法が釜を用いる方法と比較して特に効率がよいこと、温和な条件が可能なことを強調しており、その方法の卓越性を述べているが、本発明者はこのことが驚くべき事に、直列に配列した機械式での連続的なエステル交換方法で達成できることを見いだした。

【0013】直列に連結された機械式中で常態の圧力でかつ実質上はより低い温度で行う本発明による連続的操作で、アルキルアリールカーボネートの生成空間一時

間収率を、ヨーロッパ特許出願公開第461274号明細書で記載されたものより、著しく高くすることができる。ヨーロッパ特許出願公開第461,274号明細書中(5頁、39行以下)で主張されている要旨を考慮すると、99%以上の高い反応選択性でこのように速い交換速度が達成されることはまさに驚くべきことと言える。

【0014】本発明の方法は標準的な設備を用いた非常に単純で制御が容易な技術が使用されているので、特に有利な方法として詳説されなければならない。このような設備の設計や連続的に操作する機械式による方法を工業的規模にまで拡大することは当業者にとっては比較的易しいことである。

【0015】温度、圧力および反応物の滞留時間帯は広い範囲で容易に調節可能であり、その結果、多様な操作法が可能である。吸熱的に進むエステル交換反応に必要な熱を加えることは問題なく行うことができる。

【0016】本発明は從って、式

【0017】

【化5】 $R^1-O-CO-O-R^2$ (I)
(式中、 R^1 はフェニル基またはナフチル基、および直鎖状もしくは分枝状のC₁~C₆アルキル基、直鎖状もしくは分枝状のC₁~C₆アルコキシ基、シアノ基及び/またはハロゲンのモノ~からトリ-置換体であるフェニル基またはナフチル基であり、またR²は、R¹とは独立して、R¹の意義と同じものを意味したもの、または直鎖状もしくは分枝状のC₁~C₆アルキル基である)で示される芳香族カーボネートを、いつも、0.1~1.0モル、好ましくは0.3~5モル、特に好ましくは0.5~3モルの少なくとも一種の式

【0018】

【化6】 $R^1-O-COO-R^3$ (II)
(式中、R¹は直鎖状もしくは分枝状のC₁~C₆アルキル基であり、またR³は先に定義した意味をもつものである)で示される脂肪族エステル基を含有する有機カーボネートと、式

【0019】

【化7】 R^4-O-X (III)
(式中、R⁴は先に定義した意味をもつものであり、またXは水素、または直鎖または分枝のアルキル基を含有する~CO~O~C₁~C₆~アルキルを表している)で示される1モルのフェノール性化合物とを、エステル交換反応触媒の存在下、80~350°C及び10モリバルから20モリの圧力で触媒反応によって製造する方法において、式(I)で示されるフェノール性化合物を第一種の機械式に液状で供給し、式(II)で示される有機カーボネートを一個以上の機械式に供給し、そして式(IV)で示される反応生成物を、必要に応じて滞留一時間帯域を横断的に通過させた後、最終機械式から排出するようにし、そして式(IV)

【0020】

【化8】 R^1-O-X

(IV)

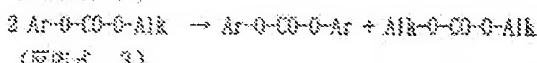
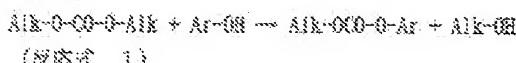
(式中、 R^1 およびXは先に定義された意味を持つている)で示される生成物を一個以上の環状の頭部、好ましくは第一環状の頭部、から挿出できるようにした、直列に連結した少なくとも2個の環状で反応を行ふことを特徴とする式(1)で示される芳香族カーボネートの製造方法に関する。

【0021】本発明の方法によるエステル交換は一般的に次の反応式で示される複数の反応を含むものである

(A- X -アルキル基: A- α -アリール基):

【0022】

【化9】



ジアリールカーボネートの生成の場合には、脂肪族から芳香族エステル基へのエステル交換反応は2段階で進み、アルキルアリールカーボネートは反応式1で表される最初のエステル交換段階の生成物として一時的に生成する。

【0023】さらに反応式3は混合型のアルキルアリールカーボネートから対称型のジアルキルカーボネートと非対称のジアリールカーボネートが生成する不均化反応を示している。

【0024】またアルキルアリールカーボネートを所要の反応生成物として、即ち最初のエステル交換段階を行うだけで、得ることができる。またさらに異なる種類のフェノールを複数使用することで非対称のジアリールカーボネート類を得る事も可能である。

【0025】直鎖または分枝のC₁-C₆アルキル基を含む同一または異なる脂肪族エステル基をもつジアルキルカーボネート類を使用できる。このようなジアルキルカーボネート類は当業者にはよく知られており、既知の方法で製造することができる。コストを削減するという理由で、出発原料は一般的には対称的なジアルキルカーボネート類が用いられる。

【0026】直鎖または分枝のC₁-C₆アルキル基は、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチルまたはヘキシルであり、好ましくはメチルまたはエチルであり、さら你好ましくはメチルである。

【0027】直鎖または分枝のC₁-C₆アルコキシ基は、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソブロボキシ、ブトキシまたはイソブトキシであり、好ましくはメトキシである。

【0028】ハロゲンは、例えば、フッ素、塩素、溴素

であり、好ましくはフッ素または塩素であり、さらに好ましくは塩素である。

【0029】芳香族エステル基は、フェノールまたはナフトール、好ましくはフェノールから誘導され、さらに詳しく述べては、一環換体から三環換体、好ましくは一環換体または二環換体、更に好ましくは二環換体でもよい。

【0030】シアノ置換基は換して置換基としては一環換体としてだけ存在する。

【0031】本発明の方法は非置換フェノールによるエステル交換反応では特に重要な方法である。

【0032】本発明で使用されるフェノール類で、かつXが水素である式(II)の定義に含まれるフェノール類として、例えば、非置換のフェノール、o-, m-またはp-クロロフェノール、o-, m-またはp-エチルフェノール、o-, m-またはp-プロピルフェノール、o-, m-またはp-メトキシフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、1-ナフトールおよび2-ナフトールがある。

【0033】従って、使用に適したフェノール性化合物は一般的には式

【0034】

【化10】 $R^{11}-O-X$ (V)

(式中、 R^{11} はフェニル基、またはC₁-C₆アルキル基、C₁-C₆アルコキシ基または塩素で置換されたフェニル基である)で示される化合物である。

【0035】これらの中でも、非置換のフェノールが特に好ましいものである。

【0036】式

【0037】

【化11】 $R^1-O-CO-O-R^2$ (VI)

(式中、R¹は既に定義されたものである)で示される、好ましくは対称型のジアルキルカーボネート類が、少なくとも一つの脂肪族エステル基を持つ有機カーボネート類として使用できる。

【0038】本発明で使用できるジアルキルカーボネート類には、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネートおよびジヘキシルカーボネートがある。好ましく使用されるジアルキルカーボネート類はジメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートであり、特に好ましいものはジメチルカーボネートである。

【0039】少なくとも一つの脂肪族エステル基を持つている有機カーボネート(I)ならば本発明の方法で前う有機カーボネートとして使用することができる。少數の基本的アルコールR³-OHを含む混合物としてこの有機カーボネートを使用することは可能であり、むしろ好ましい方法である。アルコールR³-OHは本発明での分解生成物として生じるものであり、式(V)でX=Hである特別な場合を表している。

【0040】従って、本発明では該カーボネートをプロセスに戻すことを目的としてカーボネート ($X = -CO -O -C_6H_4 -C_6H_4 -$ アルキル) とアルコール ($X = H$) を含んでなる分解生成物を完全に分離する必要はない。このことはエネルギー面で有利である。カーボネートを含む混合物中で許容されるアルコール濃度は使用されるカーボネートの量にたいして 0~5 重量%，好ましくは 0.1~3 重量%，特に好ましくは 0.15~2 重量% である。最低限の 0% は純粋なカーボネートを使用する場合を意味している。

【0041】本発明で製造できるジアリールカーボネート類として、例えば、ジフェニルカーボネート、対称および非対称に置換された異性体のビス（メチルフェニル）カーボネート類、対称および非対称に置換された異性体のビス（クロロフェニル）カーボネート類、対称および非対称に置換された異性体のビス（メトキシフェニル）カーボネート類、対称および非対称に置換された異性体のビス（エトキシフェニル）カーボネート類、ビス（2, 6-ジメチルフェニル）カーボネート、ビス（2, 4-ジメチルフェニル）カーボネート、ジ-1-ナフチルカーボネートおよびジ-2-ナフチルカーボネート、およびさらに非対称置換ジアリールカーボネート類、例えば異性体の（メチルフェニル）フェニルカーボネート類、異性体の（クロロフェニル）フェニルカーボネート類、異性体の（メトキシフェニル）フェニルカーボネート類、異性体のナフチルフェニルカーボネート類および1-ナフチル-2-ナフチルカーボネートが挙げられる。

【0042】本発明により製造できる好ましいジアリールカーボネート類は式。

【0043】

【化12】 $R^{1\#}-O-COO-O-R^{1\#}$ (V11) または $R^{1\#}-O-COO-O-R^{1\#}$ (V111)

(式中、 $R^{1\#}$ 及び $R^{1\#}$ は、互いに独立して、前に定義された $R^{1\#}$ と同じ意味をもつ) のようなものである。特に好ましく製造されるジアリールカーボネートの一つがジフェニルカーボネートである。

【0044】本発明で製造できるアルキルアリールカーボネートとして、例えば、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネートおよびヘキシルフェニルカーボネートのような C_1-C_6 -アルキルフェニルカーボネート類があり、メチル- α -メチルフェニルカーボネート、メチル- β -メチルフェニルカーボネート、エチル- α -メチルフェニルカーボネート、エチル- β -メチルフェニルカーボネートがあり、またメチルまたはエチル（ α -クロロフェニル）カーボネートおよびその類似化合物である C_1-C_6 -アルキル (α -、 β -メチルフェニル) カーボ

ネート類がある。特に好んで製造されるアルキルアリールカーボネート類としてメチルフェニルカーボネートおよびエチルフェニルカーボネートがあり、とりわけ製造に適したものとしてメチルフェニルカーボネートがある。

【0045】反応成分を混合するため、本発明で使用する機はん槽にはこの目的にかなった当業者には周知の機はん装置が備わっている。これら機はん装置例に言及すると、ディスク機はん機、インペラーミキサー、プロペラミキサー、パドル型機はん機、多段垂直向流混合機、千枚多段パルス向流混合機、パイプエジェクターミキサーおよびその他の型のエジェクターミキサーが挙げられる。

【0046】ガスと液体を効率よく機はんできる好適な機はん機としては、例えば、パイプエジェクターミキサー類のようなエジェクターミキサー類およびトライアングルミキサー類、プロペラ型ミキサー類、ターピン型混合機、その他が挙げられる。

【0047】よりよい混合をするためには、該機はん槽には流れを乱す内容物が備わっていることが好ましい。かかる流れを乱す装置は同時に反応器から熱を受与し機器が制御できるように設計することができる。反応に必要な熱は出発原料から与えることができる。しかしながら例えばジャケット加熱システムまたは内部加熱器を通して追加の熱量を反応器に加えることが望ましい。また機はん槽について温度測定点、試料採取口およびその他の計測および制御装置を備えていてもよい。本発明では、例えば 2~10 管、少なくとも 2 管の直列に連結した機はん槽が使用される。しかしながら好ましくは 3~10 管、特に好ましくは直列に連結された 3~8 管の機はん槽が使用される。

【0048】図 1 および図 2 は本発明の様々な実施態様を例を挙げて示しているものである。本文中で記されている番号および文字はこれら圖に關するものである。

【0049】第一機はん槽 A に供給される式 (1) (1) で示される反応成分は、必要に応じて、上流側にある加熱装置を通してその反応温度まで予熱することができる。

【0050】また該反応成分は液状で、例えば管 1 または 2 の管 (1)、または図 1 の管 (5)、を通して機はん槽下部の液相部の任意のところに注入することができる。

【0051】該機はん槽から排出される液相は、例えば上部 3/4 の位置からかまたは、必要に応じて加熱することも高さを調節することもできる図 1 および図 2 のサイフォン (2) 及び (3) で、該機はん槽の適当な場所から排出させることができ、それぞれ下流側に位置している機はん槽または C に供給することができる。同時に該機はん槽ではあらかじめ決められた充填レベルが達成されなければならない。直列機の連続運転技術に

は先行技術があり、当業者には周知の技術である。

【0052】式(11)で示される有機カルボネートはガス状で、連續的に運転されている液相流1に十字(横断)流(図1)または、こちらの方が好ましいが、向流(図2)になるよう、通過させる。

【0053】この場合、十字(横断)流は、式(11)で示される該出発原料がいづれの場合も撹拌はん槽A、B、およびC(図1中の(5)、(6)、(7))のそれぞれに供給され、再びそれぞれの撹拌はん槽の頂部(図1中の(8)、(9)、(10))から排出されする、つまり式(11)で示される該出発原料が撹拌はん槽を液相の流れ方向に対して横断的に流れる、ことを意味している。同時に、供給される式(11)で示される出発原料の全量は個々の撹拌はん槽に対して、適当な手段で、分配することができる。

【0054】採用することが好ましい該向流方法(図2)は、式(11)で示される出発原料が最終の撹拌はん槽(図2中のC)に管(6)を経由して供給され、最初の撹拌はん槽から最終の撹拌はん槽に向かって流れている液相の流れに対して向流に連続的に供給され、最初の撹拌はん槽(図2中のA)の頂部で管(8)を経由して排出される、ことを意味している。

【0055】両方の場合とも、式(11)で示される出発原料の供給は、液状で供給しそこにある液相部によって蒸発させる方法によるか、こちらの方が好ましいが、上流側の装置で蒸発させガス状で撹拌はん槽に導いて供給する方法によるかで行われる。

【0056】ついでながら、供給は液相部に行われる場合と液相部上のガス空間部に行われる場合がある。ガス相部と液相部の混合は前述した適当な混合装置や当業者には周知の適当な混合装置で達成される。

【0057】中空軸を持つガス導入撹拌はん槽を採用した場合には、該ガス相は直接該ガス導入撹拌はん槽の中空軸に供給できる。

【0058】撹拌はん槽の頂部で排出される式(1V)で示される該反応生成物は、例えば(8')、(9')、(10')および(11')を通して、ガス状で排出される。

【0059】ついでながら、高沸点の反応成分、例えば式(1)で示される生成物または式(111)で示される出発原料は適当な分離がもしくは順序に纏められた塔で該撹拌はん槽に戻してやることが有利であろう。このようにして式(1V)で示される生成物は、例えば纏めなしに、適当な分離装置に供給される。ジメチルカルボネートとフェノールの反応の場合には、生成したジメチルカルボネート/メタノールの混合物の分離は、当業者には周知のことであるが、加圧蒸留塔で行われる。この工場で得られたまだ少量のメタノールを含有している可能性のある該ジメチルカルボネートを、式(11)で示される出発原料としてエステル交換工程に戻すことができる。

る。

【0060】また高沸点の反応成分を分離した後、前述したように式(1V)で示される生成物を除去したり蒸留せたりすることが可能である。生成物流の精製、分離は当業者には周知の方法で行うことができる。

【0061】最終反応器Cから液状で排出される生成物流は、下流側のストリッピング塔域Dで、必要に応じて、例えば式(11)で示される出発原料または式(1V)の生成物のような低沸点成分から分離され、後者は最終撹拌はん槽Cに戻すことができる。

【0062】液状で排出される生成物流はさらに手を加えられ、例えば蒸留などの標準的な方法で精製される。

【0063】さらにその後の操作として、液状で排出される生成物流を、必要に応じて、反応式2及び/または反応式3がさらに起こり得る撹拌はん槽Cまたは不活性ガスが供給されている1~5個、好ましくは1~3個の滞留時間槽Eに供給することができる。このような場合、式(1)で示される該芳香族カルボネートは(11)から排出され、Eで生成した揮発性の反応生成物は(11')から排出される。

【0064】それぞれのケースで、必要ならば、最後の滞留時間槽の下流側にストリッピング塔域を設けて、式(1V)で示される低沸点生成物及び/または式(111)で示される未反応出発原料を全量もしくは一部該滞留時間槽Eに戻すことができる。

【0065】また例えば(11')を経由して、頂部から排出される式(1V)で示される揮発性反応生成物を式(1)で示される高沸点生成物または式(111)で示される出反応生成物から、精留器または最初の滞留時間槽Eの頂部に設けられた分離器で分離し、それらをDにもどすこともまた有利な操作である。

【0066】さらにその変法として、滞留時間槽Eを“反応蒸留操作”ができるように蒸留器、つまり反応が進行する同時にそこに含まれる物質も蒸留できるように、製作できる。

【0067】本発明の目的のための“反応蒸留”的本質的な特徴は次のようなものである：まだ未反応のアルキルアリールカルボネート中間体が、特別に設定された蒸留器内の濃度勾配により、反応塔域から上方にも下方にも実質上逃げることがないことである。式(1V)で示される容易に揮発する反応生成物は塔頂部から取り出されるが、低揮発性の反応生成物、この場合はジアリールカルボネート、は塔底部から取り出される。存在する過剰なフェノールはすべて最終生成物のジアリールカルボネートと共に蒸留装置の底部からとりだされるか該蒸留器の頂部から低沸点生成物と共に取り出される。

【0068】“反応塔”として述べられている反応塔は塔型の管をしており、塔頂から塔底部に向かっての温度のかかり具合を側面からみた時、その温度は60℃から320℃、好ましくは65℃から305℃、特に好ま

しくは350℃から250℃の範囲で上昇している。塔壁反応器の個々の帯域における温度勾配を調節するために、該反応器帯域を断熱するか、温度調節機構を設ける。このため該温度調節機構は必要に応じて加熱機器でも、冷却機器でもよい。該反応塔は、ガス及び液の負荷、必要な滞留時間に応じて、その全体の長さ方向の様々な帯域で、太くしたり、細くしたりすることができる。

【0069】反応帯域である反応塔の中段部は固定された内容物が、分離が起きる部位では充填材および固定充填物が好ましい。

【0070】必要ならば断熱的に保溫された塔区域で隔てられていてもよい一つ以上の蒸発器を反応塔の最下端に配置する。該蒸発器は塔の内側もしくは好ましくは外側に設置する。工業的な設計では、該技術では標準機器となっている循環蒸発器、落下膜蒸発器、コイル蒸発器が使用される。

【0071】該蒸発器の上部にあり、“反応域”として述べられてきた中央部位では、好ましくは固定された内容物、特に好ましくは、該のホールドアップが大きい、例えば、ドイツ特許第2,503,195号明細書に記載されているような、盤流環が高いパブルキャップトレイが使用される。この領域の理論的相数は1~5.0、好ましくは3~2.5、さらに好ましくは2~1.5である。

【0072】この領域のさらに上部の塔内には蒸発する物質の分離に特に適した充填材もしくは内容物が置かれている。

【0073】塔での制御された還流が行われる精留帶域は塔頂部に設けるのが好ましい。

【0074】該反応塔は、直列した攪拌はん縫から液状で排出される生成物を反応帶域の上部に供給されるように、運転される。

【0075】この流れは反応域を通過し、そこで一部ジアリールカーボネートに変換され、まだ未反応の反応原料は前記した蒸発器によりガス状態で反応域及び塔の上部域に挿される。それらはそこで蒸発して再び反応に供せられ、最終生成物であるジアリールカーボネートを生成する。該ジアリールカーボネート最終生成物は塔底域で最高沸点反応成分として濃縮され、均一に溶解されている触媒および少量のアルキルフェニルカーボネート、芳香族ヒドロキシ化合物と共にそこから排出される。

【0076】式(I-V)で示される低沸点反応生成物は塔頂部から排出される。式(II-1)で示される過剰に存在しているか未反応で存在しているフェノール類は塔底部で式(I)で示されるジアリールカーボネート最終生成物とともに排出されるか、または塔頂部で低沸点生成物とともに排出される。

【0077】本発明の特徴が別法として、最終反応器Cもしくは滞留時間機器から液状で排出されかつ式(I)

で示される生成物を含有する該反応生成物は適當な槽類にしばらく貯蔵した後、式(II-1)で示される出発原料のかわりに最初の反応槽Aに戻すことができる。この場合には式(II)で示される二番目の出発原料の供給がしばしば省略できる。このような操作を連続的に行うには少なくとも2個の貯蔵槽または内部が二つの部屋に分割された一槽が必要であり、第一の貯槽には進行中の反応からの生成物が供給され、第二の貯槽からは進行中の反応用の出発原料が排出される。ひとたび一つの槽が空になるか、満杯になるとすると、第二の槽は直列槽からの生成物を受け入れるのに使用され、第一の槽は直列槽への出発原料の供給に使用される。

【0078】さらなる別操作では、出発原料に加えて反応条件では不活性な溶媒もしくはガスを装置のいかなるところからも供給することができる。このような不活性な溶媒として、例えば、ヘキサン、ペプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン類、クロロベンゼン類、テトラリン、デカラインのような炭化水素類が挙げられる。適当な不活性ガス類としては、例えば、二酸化炭素、窒素、露ガス類などが挙げられる。

【0079】使用するエステル交換反応触媒および既知のエステル交換触媒は、液体状態で供給される式(II-1)で示される出発生成物とともに、それに溶解または懸濁状態にして槽はん縫に導入することが望ましい。別法として、該触媒を別途供給してもよく、少量の式(II-1)で示される出発生成物に溶解もしくは懸濁させて供給することもでき、または反応系に無関係な適當な溶媒に溶解して供給することもできる(前述参照)。

【0080】不均一の触媒を用いる場合、該触媒を固定状態で直接槽はん縫で使用することができる。触媒の抽出は適当な液過篩器で防がなければならない。また触媒は少なくとも2個の槽はん縫に存在することが必要である。

【0081】非固定状態の触媒を用いる時は、前述した反応生成物または出発生成物を一部または全量分離してから該触媒を反応工程に再び戻してやることができる。また必要に応じて、不活性化した触媒に相当する量の触媒を一部分離し、その分解しない触媒に置換することができる。

【0082】本発明の方法は、液相で80℃から350℃、好ましくは100℃から250℃、さらに好ましくは120℃から240℃の温度で行われるが、同時に、槽はん縫内の液相の温度は使用する式(II-1)のフェノール化合物の蒸発点より高くしてはいけない。従って本発明の方法によるエステル交換反応は槽はん縫領域で常圧下で行うだけでなく、10ミルバールから20ミルバールの範囲の加圧ないしは減圧下で行うことが有利である。好ましい圧力範囲は0.05ミルバールから1.6ミルバール、特に好ましい圧力範囲は0.08ミルバールから1.0ミルバール。

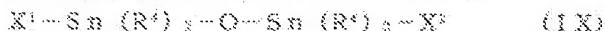
…ルである。

【0083】本発明での使用に適した触媒であり、本発明の方法のすべての場面で全く同じものである触媒は、文献などで周知のものである。これら触媒として、例えば、水素化物類、酸化物類、水酸化物類、アルコラート類、アミド類またはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウムおよびカルシウム、好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウム、特に好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウムのアルカリ（アルカリ土族）金属類の塩が挙げられる（米国特許第3, 642, 858号明細書、米国特許第3, 803, 201号明細書、ヨーロッパ特許第1082号明細書記載）。

【0084】アルコラート類を使用する時は、これらアルコラート類を本発明に従ってアルカリ金属単体類と本発明に従って反応させるアルコール類とを使用して、反応の場で直接生成させることができる。アルカリ（アルカリ土族）金属類の塩として、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、安息香酸、ステアリン酸、炭酸（炭酸塩類または炭酸水素塩類）、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素、硝酸、硫酸、フッ化水素酸、リン酸、シアノ化水素酸、チオシアノ酸、ほう酸、錫酸、C₁—C₄第一すず酸、またはアンチモニ酸等の有機または無機の酸の塩が挙げられる。アルカリ（アルカリ土族）金属類の化合物としては酸化物類、水酸化物類、アルコラート類、酢酸塩類、プロピオン酸塩類、安息香酸塩類、炭酸塩類、炭酸水素塩類が適しており、また水酸化物類、アルコラート類、サクサン塩類、安息香酸塩類または炭酸塩類が特に好ましく使用される。

【0085】このようなアルカリ（アルカリ土族）金属の化合物類（反応の場で離離のアルカリ金属類から直接形成しうる）は、反応させる反応混合物を基準にして0.001—2重量%，好ましくは0.005—0.9重量%，特に好ましくは0.01—0.5重量%，使用される。

【0086】本発明でさらには使用可能な触媒として、ルイス酸の金属化合物、例えばXがハロゲン、アセトキシまたはアリールオキシを示すA₁X₃、T₁X₃、U₁X₃、VOX₃、VX₃、ZX₃、FX₃及びSnX₄（ドイツ特許出願公開第2, 528, 412号、第2, 552, 907号明細書記載）、具体例として、四塩化チタン、チタニウムテトラフェノキシド、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラブロピオノ酸塩、チタニウムテトラドデシル酸塩、錫テトライソオク*



（式中、X¹及びX²は、互いに独立しており、OH、SCN、OR¹、OCOR¹及びハロゲンでありR¹はアルキルまたはアリールである）で示される化合物がある（ヨーロッパ特許第3338, 760号明細書記載）。

【0087】本発明で適当な触媒として使用できるもの

*チル酸塩、アルミニウムトリイソプロピル酸塩があり、さらに一般式 (R¹)₂-Sn (Y) 。（式中、YはO-COR¹、OHまたはOR¹基を表し、ここでR¹がC₁—C₄—アルキル、C₆—C₁₂—アリールまたはC₆—C₁₂—アルキルアリールであり、R¹は、R¹とは独立しているが、R¹と同じ意味をもっているものであり、Xは1から3までの整数である）の有機すず化合物類、例えばトリメチルすずアセテート、トリエチルすずベンゾエート、トリブチルすずアセテート、トリフェニルすずアセテート、ジブチルすずジアセテート、ジブチルすずジラウレート、ジブチルすずアジベート、ジブチルジメトキシすず、ジメチルすずグリコレート、ジブチルジエトキシすず、トリエチルすずヒドロキシド、ヘキサエチルスタノキサン、ヘキサブチルスタノキサン、ジブチルすずオキシド、ジオクチルすずオキシド、ブチルすずトリイソオクチル酸塩、オクチルすずトリイソオクチル酸塩、ブチル第一すず酸、オクチル第一すず酸のようなアルキル基中に1—12個の炭素原子を持つジアルキルすず化合物またはビス（トリアルキルすず）化合物類があり、炭酸ジエステルを基準にして0.001—2.0重量%の量が用いられる（ヨーロッパ特許第879号、ヨーロッパ特許第880号、ヨーロッパ特許第39, 452号、ドイツ特許出願公開第3, 445, 555号、日本特許公報第54-62023の各明細書記載）。また式—【R¹、R²—Sn—O—】—で表される、例えばボリ【オキシ（ジブチルスタニレン）】、ボリ【オキシ（ジオクチルスタニレン）】、ボリ【オキシ（ブチルフェニルスタニレン）】およびボリ【オキシ（ジフェニルスタニレン）】のような重合体様すず化合物類（ドイツ特許出願公開第3, 446, 552号明細書記載）、式—【R¹Sn(OH)—O—】—で表される、例えばボリ【エチルヒドロキシスタノキサン】、ボリ【ブチルヒドロキンスタノキサン】、ボリ【オクチルヒドロキシスタノキサン】、ボリ【ウンデシルヒドロキシスタノキサン】及びボリ【ドデシルヒドロキシスタノキサン】のような重合体様ヒドロキシスタノキサン類も炭酸ジエステルを基準にして0.001—2.0重量%、好ましくは0.005—0.9重量%が触媒として使用される（ドイツ特許第4, 006, 520号明細書記載）。

【0088】さらに本発明で使用できるすず化合物に、すず（I）の酸化物または式

【0089】

【化13】

に、さらに、好ましくはトリ有機ホスファン類とともに用いられる鉛化合物類や例えばPb(OH)₂—2PbCO₃、Pb(OCO—CH₃)₂、Pb(OCOCH₃)₂—2LiCl、Pb(OCO—CH₃)₂—PPb₃のようないかれた化合物またはアルカリ金属ハロゲン化合物が

あり、カーボネート1モル当たり0.001~1、好ましくは0.005~0.25モルが使用される(特開昭57-176, 932号、特開平1-93580号公報記載)。またPbO₂、PbO_{1.5}、メニアム、ラムバイト類(PbO_{1.5})およびラムベート類(PbO_{1.5})のような鉛(II)、鉛(III)化合物(特開平1-93, 560号公報記載)、鉄(III)アセテート(特開昭61-172, 852号公報記載)、さらに銅塩類及び/またはアルカリ金属類、亜鉛、チタン、鉄との複塩(特開平1-5588号公報記載)、ルイス酸類とブロトン酸類との組合せ(ドイツ出願特許公開第3, 445, 553号明細書記載)またはSc, Cr, Mo, W, Au, Ga, In, Bi, Teおよびランタナイト類の元素化合物類(ヨーロッパ特許第238, 760号明細書記載)を用いることができる。

【0060】さらに、不均一系の触媒を本発明の製造方法で使用できる。これらには例えば、シリコンおよびチタンのハロゲン化物と一緒に加水分解してつぶられるシリコンおよびチタンの酸化物の混合物(特開昭54-125, 617号公報記載)や2.0m²/g以上の高い BET表面を有する二酸化チタン(ドイツ出願特許公開第4, 036, 594号)がある。

【0091】本発明の方法で使用するに好ましい触媒類は、すず、チタンおよびジルコニウム化合物であり、また前述したアルカリおよびアルカリ土類化合物である。使用するに特に好ましい触媒は有機ズチ化合物、チタンテトラアルコート類およびテトラフェノラート類である。

【0092】使用する触媒の量は、使用するフェノールまたはアルキリアリールカーボネート成分を基準として、0.01~1.0モル%、詳しくは0.05~0.5モル%、特に好ましくは0.01~0.2モル%であり、文献などで特定化された量からいくらか異なっていてもよい。

(0093)

【実施例】以下の実施例は本発明を特徴づけて説明することを意図しており、本発明はこれら実施例で制限されるものではない。

(0094)

実施例1 (還はん槽Eを用いない図2による方法)
油で加熱できる二重ジャケットを有しているそれぞれの内容積が1.1である3個の槽を、液相が第一反応槽の底部から注入され、高さ調節ができるサイフォンを経由して第一反応槽から排出され、次の反応器に供給されるように、直列に連結した。該装置は第3番目の反応器からサイフォンを通して排出した。

【0095】ガス相を第2番目の反応器に供給し、該反応器の頂部から再び排出し、さらに上流側の反応器に導いた。各反応器それぞれで高速運転のガス導入ミキサー(1500回転/分)を用いガス相と液相を混合した。

該ガス相を第一反応器の頂部から、ラシピングが充満されその最頂部にカラムへの還流を調節するカラムヘッドが装着された3.0cm長さの塔を通して排出した。供給管および連絡管を加熱片を用いて温度制御し、該管内で液相の結晶化、ガス相の凝縮が管内で起きないようにした。

【0096】各反応器をそれぞれ6.00m³のフェノールで満たし、油加熱方式反応器ジャケットで180℃に強度調節した。加熱されたポンプを経由して、9.7、6重量%のフェノールと1.4重量%のオクチル第一すず鋼の混合物(液相)を5.1.0g/時間で、第一反応器に連続的に供給した。同時に、電気加熱されている管で連続的に蒸発されたジメチルカーボネートを5.00g/時間で第三反応器に供給した。5時間後に、反応は絶的平衡状態、つまり個々の反応器における液相の組成と生成物の組成がもはやなにも変化しなくなる状態、になった。6.0g/時間のメチルフェニルカーボネートと1.2g/時間のジフェニルカーボネートを含む反応生成物混合液を5.79g/時間の速度で第三反応器から連続的に排出した。

【0097】100%に対する残部はフェノールと少量のジメチルカーボネートと触媒であった。第一反応器に装着された塔の頂部からメタノールとジメチルカーボネートからなる混合物を4.53g/時間の速度で排出した。この操作でのメチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートの生成についての空間-時間収率は2.4g×10⁻³h⁻¹であり、芳香族カーボネートの生成に関しては選択性は99.9%以上(>99.9%)であった。

(0098) 実施例2

実施例1で述べた装置(図2でEがないもの)と、そこで行った特定の反応条件下で、9.7、8重量%のフェノールと3.2重量%のチタニウムテトラフェノラートの混合物を1.45kg/時間で第一反応槽の底部に連続的に供給し、ジメチルカーボネートを第三反応器の頂部から1.36kg/時間で連続的に供給した。

【0099】約5時間後、反応は平衡になった。1.75g/時間のメチルフェニルカーボネートと4.2g/時間のジフェニルカーボネートを含む液相の反応生成物混合物を1.51kg/時間で第三反応器の本端から連続的に排出し、またメタノール、ジメチルカーボネートよりなる混合物を1.27kg/時間で第一反応器上に設置された塔の頂部から排出した。これはメチルフェニル及びジフェニルカーボネートの生成については7.2g×10⁻³h⁻¹の空間-時間収率に相当し、芳香族カーボネートの生成についての選択性は99.9%以上(>99.9%)であった。

(0100) 比較例

内容積2.1で、6mmガラスリングで満たされた1.2m長さの塔を備えた加熱機はん縫に、642gのフェノ-

ールと21gのチタニウムチトラフェノラートを社込んだ。槽内の内容物を17.5℃に予熱してから、内温が16.0℃から16.5℃の間に保てる速度でジメチルカーボネートを滴下した。4時間の間に1.56gのジメチルカーボネートを滴下し、同時に、17.4gのメタノールと15.5gのジメチルカーボネートからなる混合物を槽の顶部から排出した。この反応時間後の槽はん槽内の生成物は8.54gのフェノール、1.17gのメチルフェニルカーボネート、2.6gのジフェニルカーボネート、8.9.6gのジメチルカーボネートおよび3gの副反応物からなるものであった。

【0101】この操作での芳香族カーボネート類の生成についての空間-時間収率は約1.8g/L^{1/2}であり、アリールカーボネートの生成についての選択率は約8.9%であった。

【0102】本発明の主な特徴および態様は、次の通りである。

【0103】1. 式

【0104】

【化14】 R¹-O-CO-O-R² (1)

(式中、R¹はフェニル基またはナフチル基、および直鎖状または分枝状のC₁-C_n-アルキル基、直鎖状または分枝状のC₁-C_n-アルコキシ基、シアノ基及び/またはハロゲンのモノ-からトリ-置換体であるフェニル基またはナフチル基であり、またR²は、R¹とは独立して、R¹の定義と同じものを意味したもの、または分枝状のC₁-C_n-アルキル基である)で示される芳香族カーボネートを、それぞれの場で、0.1-1.0モル、好ましくは0.2-5モル、特に好ましくは0.5-3モルの少なくとも一種の式

【0105】

【化15】 R³-O-COO-R⁴ (1.1)

(式中、R³は直鎖状もしくは分枝状のC₁-C_n-アルキル基であり、またR⁴は先に定義した意味をもつものである)で示される脂肪族エステル基を含有する有機カーボネートと、式

【0106】

【化16】 R⁵-OX (1.1.1)

(式中、R⁵は前に定義した意味をもっており、またXは水素、または直鎖または分枝のアルキル基を含有する-CO-O-C₁-C_n-アルキルを表している)で示される1モルのフェノール性化合物と、エステル交換反応触媒の存在下、8.0-35.0℃及び1.0ミリバールから2.0バールの圧力で触媒反応によって製造する方法において、式(1.1.1)で示されるフェノール性化合物を第一槽はん槽に液状で供給し、式(1.1)で示される有機カーボネートを一個以上の槽はん槽に供給し、また式(1)で示される反応生成物を、必要に応じて滞留-時間帯域を適切に選択させた後、最終槽はん槽から排出するようにし、式(1.4)

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

125

130

135

140

145

150

155

160

165

170

175

180

185

190

195

200

205

210

215

220

225

230

235

240

245

250

255

260

265

270

275

280

285

290

295

300

305

310

315

320

325

330

335

340

345

350

355

360

365

370

375

380

385

390

395

400

405

410

415

420

425

430

435

440

445

450

455

460

465

470

475

480

485

490

495

500

505

510

515

520

525

530

535

540

545

550

555

560

565

570

575

580

585

590

595

600

605

610

615

620

625

630

635

640

645

650

655

660

665

670

675

680

685

690

695

700

705

710

715

720

725

730

735

740

745

750

755

760

765

770

775

780

785

790

795

800

805

810

815

820

825

830

835

840

845

850

855

860

865

870

875

880

885

890

895

900

905

910

915

920

925

930

935

940

945

950

955

960

965

970

975

980

985

990

995

1000

1005

1010

1015

1020

1025

1030

1035

1040

1045

1050

1055

1060

1065

1070

1075

1080

1085

1090

1095

1100

1105

1110

1115

1120

1125

1130

1135

1140

1145

1150

1155

1160

1165

1170

1175

1180

1185

1190

1195

1200

1205

1210

1215

1220

1225

1230

1235

1240

1245

1250

1255

1260

1265

1270

1275

1280

1285

1290

1295

1300

19

20

【図1】本発明の一実施態様を説明するための反応装置における攪拌槽の配列例を示す略図である。

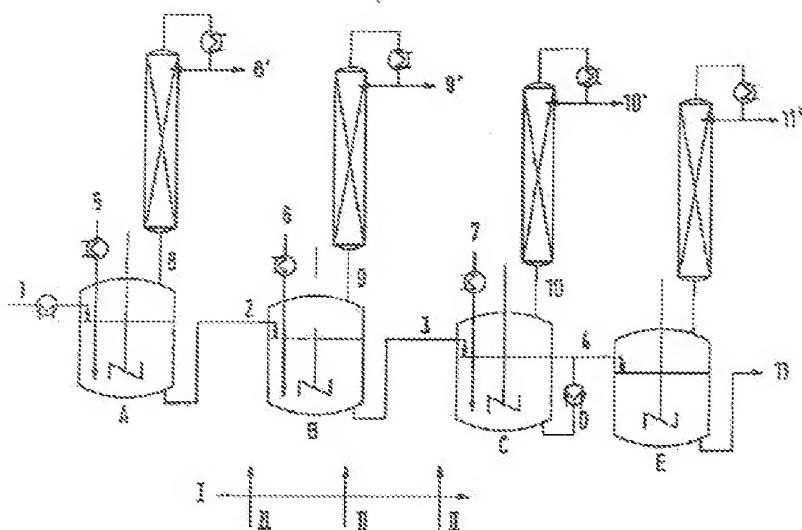
【図2】本発明の一実施態様を説明するための反応装置における攪拌槽の配列例を示す略図である。

【符号の説明】

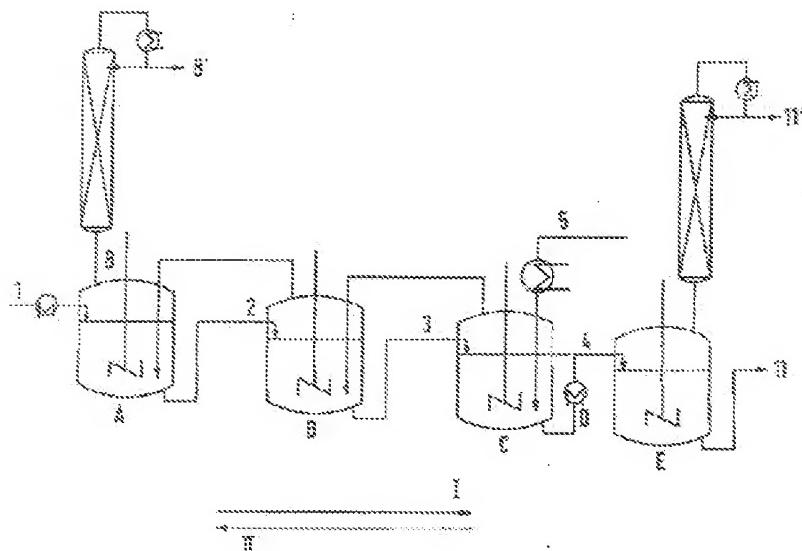
- 1 管
- 2 サイフォン
- 3 サイフォン

- 5 出発原料
- 6 出発原料
- 7 出発原料
- 8 管
- A 攪拌槽
- B 攪拌槽
- C 攪拌槽
- E 攪拌槽

【図1】



【図2】



プロントページの綴き

(72)発明者 パウル・バグナー
ドイツ40897デュッセルドルフ・フリート
ホフシュトラーセ12
(72)発明者 ハンス・ヨゼフ・ブイシュ
ドイツ47809クレーフェルト・ブランデン
ブルガーシュトラーセ28

(72)発明者 ハンス・エーリヒ・ガシエ
ドイツ51819オーデンタール・ミヒヤエル
スヘーエ10
(72)発明者 リカルダ・ライベリヒ
ドイツ63225ランゲン・ズムートリヘリン
グシュトラーセ181ア...